Zur Kenntnis

der

tertiären Phosphine und Arsine

und über die

Oxyphenylphosphinsäuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

einer

hohen philosophischen Fakultät zu Rostock

vorgelegt

von

Otto Holle

aus Hamburg.

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1892.

Referent:
Professor Dr. **Michaelis.**

Eine vergleichende Betrachtung der chemischen Elemente und ihrer Verbindungen lässt erkennen, dass viele der ersteren ähnliche Eigenschaften besitzen und mit anderen Elementen Verbindungen von analoger Zusammensetzung bilden. Dies hat Veranlassung gegeben, die Elemente in Gruppen einzutheilen, deren wir acht kennen.

Die einzelnen Elemente dieser Gruppen sind sich ähnlich (gewöhnlich mit Ausnahme des Anfangsgliedes, das eine besondere Stellung in Anspruch nimmt) und zwar um so mehr, je kleiner, um so weniger, je grösser die Differenz ihrer Atomgewichte ist.

Ordnet man alle Elemente in solche Gruppen, so dass die einzelnen Elemente vertical unter einanderstehen und die Anfangsglieder horizontal der Grösse ihrer Atomgewichte nach geordnet sind, so erhält man ein vollständiges System der Elemente, in welchem alle nach der Grösse ihres Atomgewichtes folgen. — Ähnliche Beziehungen wurden schon früher von Dumas, Gmelin u. A. erkannt, die Einreihung aller Elemente in ein solches System wurde jedoch zuerst von Lothar Meyer und Mendelejeff ausgeführt, die das jetzt theoretisch so wichtige periodische Gesetz der Elemente aufstellten, nach welchem die Eigenschaften der

Elemente periodische Funktionen des Atomgewichts derselben sind.

Unter den genannten Gruppen ist eine der wichtigsten und durch die grosse Reaktionsfähigkeit ihrer Elemente ausgezeichnete, die fünfte, in welche die Elemente

N, P, As, Sb und Bi

als Hauptreihe und

V, Ni, Ta

als Nebenreihe gehören.

Die Elemente der Hauptreihe krystallisieren sämmtlich mit Ausnahme des Stickstoffs, der ein Gas ist, hexagonal-rhomboedrisch und sind wahrscheinlich isomorph; ihre spezifischen Gewichte, wie ihre Atomvolumen nehmen mit Erhöhung des Atomgewichtes zu.

Mit Sauerstoff verbinden sich alle im Verhältnis 2 : 3 und 2 : 5

N_2O_3, P_2O_3, As_2O_3, Sb_2O_3, Bi_2O_3
N_2O_5, P_2O_5, As_2O_5, Sb_2O_5, Bi_2O_5.

Mit Zunahme des Atomgewichtes verlieren diese Verbindungen immer mehr an saurem Charakter und gehen in den Endgliedern in basische Körper über.

Chlor verbindet sich mit den Elementen dieser Gruppe abwechselnd im Verhältnis 1 : 3 und 1 : 5.

NCl_3 PCl_3 $AsCl_3$ $SbCl_3$ $BiCl_3$
PCl_5 $SbCl_5$

Mit Wasserstoff verbinden sie sich im Verhältnis von 1 : 3 und zwar nimmt die Affinität zu diesem Element sehr schnell mit zunehmendem Atomgewicht ab, so dass der Antimonwasserstoff in

reinem Zustande nur bei sehr niedriger Temperatur, ein Wismuthwasserstoff gar nicht mehr existiert. Wir haben also:

$$NH_3,\ PH_3,\ AsH_3,\ SbH_3$$

oder das Ammoniak, den Phosphor, Arsen- und Antimonwasserstoff. Ammoniak besitzt stark basische Eigenschaft, die folgenden Verbindungen verlieren diesen Charakter mit zunehmendem Atomgewicht immer mehr.

In diesen Verbindungen, sowie analog in den entsprechenden Chloriden lassen sich die einzelnen Wasserstoff- oder Chloratome nacheinander durch Kohlenwasserstoffreste ersetzen, indem primäre, secundäre und tertiäre Derivate entstehen. Das Ammoniak bildet so zum Beispiel Mono-, Di- und Trimethyamin, das Anilin, Mono- und Dimethylanilin, Diphenylamin und Triphenylamin, Verbindungen, die zum grossen Teil schon lange bekannt sind. Gleichwie diese von A. W. Hofmann teils entdeckt, teils näher untersucht worden sind, so wurden auch die entsprechenden Phosphine in der aliphatischen Reihe, teils von Hofmann allein (primäre und sekundäre Phosphine), teils von Hofmann und Thénard zuerst dargestellt und erforscht.

Die tertiären Arsine lehrten Cahours, Riche, Hofmann kennen, während sekundäre und primäre Arsine noch ganz unbekannt sind. Dagegen existieren die entsprechenden Chlorderivate, wie $(CH_3)_2AsCl$, das Kakodylchlorid, $(CH_3)AsCl_2$, Arsenmonomethyldichlorid, um deren Untersuchung sich namentlich Cadet, Bunsen und Baeyer verdient gemacht haben.

Die organischen Antimon- und Wismuthverbindungen wurden von Löwig und von Landolt dargestellt und letztere namentlich neuerdings von Marquardt näher untersucht.

Die Methoden, welche zur Synthese dieser Körper in der aliphatischen Reihe führten, waren jedoch zur Darstellung entsprechender Verbindungen in der aromatischen Reihe nicht anwendbar und daher auch solche bis in die neuere Zeit unbekannt.

Im Jahre 1873*) gelang es A. Michaelis, den Phosphor in das Benzol einzuführen, indem er durch Einwirkung hoher Temperaturen auf Phosphortrichlorid und Benzol, das Monophenylphosphorchlorür oder auch Phosphenylchlorid $C_6H_5PCl_2$ darstellte:

$$C_6H_6 + PCl_3 = C_6H_5PCl_2 + HCl$$

dessen Homologe, die im allgemeinen Chlorphosphine genannt werden, bequemer durch Einwirkung von $AlCl_3$ auf ein Gemisch von PCl_3 und Kohlenwasserstoff erhalten werden.

Entsprechende Arsenverbindungen wurden ebenfalls von Michaelis durch Einwirkung von aromatischen Quecksilberverbindungen, z. B. Quecksilberdiphenyl auf Arsentrichlorid erhalten:

$$Hg(C_6H_5)_2 + 2\,AsCl_3 = HgCl_2 + 2\,C_6H_5AsCl_2.$$

Analoge Antimonverbindungen sind noch nicht bekannt, doch kann man leicht die tertiären Stibine wie $(C_6H_5)_3Sb$ durch Einwirkung von metallischem Natrium auf eine ätherische Lösung von $SbCl_3$ und C_6H_5Cl eine tertiäre Wismuthverbindung $(C_6H_5)_3Bi$ durch Erhitzen von Wismuthnatrium mit Brombenzol erhalten.

Ebenso wie Triphenylstibin lässt sich auch Triphenylphosphin und -arsin erhalten, indem man statt $SbCl_3$ die entsprechenden Trichloride verwendet; doch lassen sich etwas anders zusammengesetzte

*) Deutsch chem. Ges. Ber. 1873, 602.

tertiäre Phosphine und Arsine auch nach einer anderen Methode erhalten, die derjenigen zur Darstellung aliphatischer Phosphorverbindungen ganz entspricht. — A. Michaelis zeigte, dass man durch Einwirkung von Zinkalkyl auf Phosphenylchlorid leicht die Chloratome durch Alkyl ersetzen kann, indem man z. B. unter Anwendung von Zinkmethyl, Phenyldimethylphosphin, unter Anwendung von Zinkäthyl, Phenyldiäthylphosphin erhält:

$$C_6H_5PCl_2 + Zn(CH_3)_2 = C_6H_5P(CH_3)_2 + ZnCl_2.$$

Diese Verbindungen sind unzersetzt siedende Flüssigkeiten von durchdringendem Geruch, die sich an der Luft sehr leicht oxydieren und sich mit Jodalkyl zu Phosphoniumverbindungen vereinigen.

Dieselben sind eingehend von Michaelis und Ananoff untersucht worden.

Die genannten Phosphine entsprechen dem Dimethyl- und Diäthylanilin. Von diesen ist bekannt, dass sie besonders durch ein in dem Phenyl leicht ersetzbares Wasserstoffatom characterisiert sind, das zu dem Aminrest in der Parastellung steht.

So erhält man z. B. durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Dimethylanilin das Nitrosodimethylanilin

$$C_6H_5N(CH_3)_2 + NOOH =$$

$$C_6H_4\begin{matrix}NO\\N(CH_3)_2\end{matrix} + H_2O$$

durch Einwirkung von Bittermandelöl und Zinkchlorid auf dieselbe Substanz das Leukomalachitgrün

$$2\,C_6H_5N(CH_3)_2 + C_6H_5CHO =$$
$$C_6H_5CH[C_6H_4N(CH_3)_2] + H_2O$$

durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid das Dimethylamidoazobenzol:

$$C_6H_5N(CH_3)_2 + C_6H_5N_2Cl =$$
$$C_6H_5N_2C_6H_4N(CH_3)_2 + HCl.$$

Es schien mir nicht uninteressant zu sein, diese Reaktion auch in der Phosphorreihe zu erforschen, und ich habe daher die Einwirkung des Benzaldehydes und des Diazobenzolchlorids auf Dimethyl- und Diäthylphenylphosphin untersucht.

Freilich verhalten sich diese Verbindungen, wie der experimentelle Teil meiner Untersuchungen zeigen wird, ganz anders, wie erwartet war.

Ich ging dann zur Untersuchung der Einwirkung von Phosphenylchlorid selber auf Aldehyde über und gelangte hier zu Verbindungen, die den von W. Fossek durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Aldehyde erhaltenen Oxyphosphinsäuren durchaus entsprachen, indem sie Phenylderivate derselben darstellen.

Wegen der nahen Beziehungen dieser Arbeit von W. Fossek zu meinen Untersuchungen, halte ich es für zweckmässig, hier etwas ausführlicher auf diese einzugehen.*)

Fossek stellt durch seine Untersuchungen fest, dass Phosphortrichlorid auf alle Aldehyde in ganz gleichartiger Weise einwirkt.

Beim Zusammenbringen werden unter Erwärmen und ohne merkliche Salzsäureabspaltung dicke, gelbe bis braune Öle erhalten, welche in ein mehrfaches Volumen Wassers gegossen, sich unter starkem Erwärmen zersetzen und Ströme von Salzsäure frei machen.

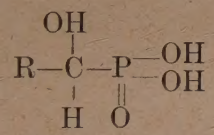
---

*) Wiener Akademische Berichte (2) 1884, 89; 1886, 93.

Es erfolgt eine Scheidung in zwei Schichten, die obere enthält Aldehyde und andere ölige Körper, in der unteren befindet sich eine phosphorhaltige Säure. — Auf dem Wasserbade eingeengt, erstarrt die filtrierte, wässerige Schicht zu einer mehr oder weniger rothen Krystallmasse, welche abgesaugt, gepresst und aus Alkohol umkrystallisiert, reine Verbindungen liefert.

Diese Körper sind weiss, in Körnern oder Schuppen krystallisiert, luftbeständig, nicht hygroscopisch, in Kalilauge und Wasser leicht löslich, schwerer in Alkohol, wenig in Äther, fast unlöslich in Benzol. Sie geben gut krystallisierte Barium, Calcium und Kaliumsalze.

Fossek stellte folgende Strukturformel für diese Säuren auf:



und bezeichnet sie als Oxyphosphinsäuren. Um diese Formel zu beweisen, stellte Fossek das Trichlorid der Oxyisoamylphosphinsäure dar, welches er erhielt, wenn er Phosphorpentachlorid auf die nach angeführter Methode erhaltene Oxyisoamylphosphinsäure wirken liess. So ersetzte er 3 Hydroxylgruppen durch 3 Atome Chlor und konnte dann nachweisen, dass ursprünglich zwei saure und eine alkoholische Hydroxylgruppe vorhanden waren, denn beim Behandeln mit Wasser wurden nur 2 Atome Chlor durch Hydroxyl ersetzt, das dritte Chloratom blieb intact, befand sich also in einer andern Stellung, fester gebunden, es vertrat eine alkoholische Hydroxylgruppe.

Die zweibasische Natur dieser nun erhaltenen monochlorsubstituierten Amylphosphinsäure erwies Fossek*) durch Darstellung eines neutralen Kalksalzes. Diese Monochloramylphosphinsäure ward mit rauchender Jodwasserstoffsäure reduciert zu A. W. Hofmann's**) Amylphosphinsäure.

Letztere erhielt Hofmann direct durch Oxydation der Phosphine mit Salpetersäure nach folgender Gleichung:

$$C_5H_{11}—P\begin{matrix}—H\\—H\end{matrix} + 3O = C_5H_{11}P\begin{matrix}—OH\\=O\end{matrix}\quad\begin{matrix}\\—OH\end{matrix}$$

Durch die Überführung der Oxyphosphinsäure in die Phosphinsäuren erbrachte Fossek einen direkten Beweis für die von ihm angenommene Konstitution der Oxyphosphinsäuren

$$\begin{matrix}OH\\|\\R—C—PO(OH)_2\\|\\H\end{matrix} + H_2 =$$

$$\begin{matrix}H\\|\\R—C—PO(OH)_2\\|\\H\end{matrix} + H_2O.$$

Die Darstellungsmethoden sind ziemlich die gleichen und variieren natürlich ein wenig bei der Verwendung der niedrig siedenden Aldehyde wie z. B. bei dem Acetaldehyd.

Die Reaktion verlief hier äusserst heftig, die Masse verkohlte leicht und deshalb war Eiskühlung und tropfenweises Zufliessen geboten.

---

*) Ber. d. d. chem. Gesellsch. 6, 303.
**) Ber. d. d. chem. Gesellsch. 5, 104.

Durch eine Formel ausgedrückt verläuft der chemische Vorgang wie folgt:

$$CH_3CHO + PCl_3 + 3\,H_2O =$$

$$CH_3-\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-PO(OH)_2 + 3\,HCl.$$

Fossek liess auf verschiedene Aldehyde das Trichlorid des Phosphors einwirken, so auch auf Benzaldehyd und auf ein Keton, das Phenanthrenchinon; die entstandenen Säuren nennt er Oxybenzylphosphinsäure und Monohydroxyphenanthrenchinonphosphinsäure.

Die zuletzt erwähnte Säure benutzte Fossek, um dieselbe mittelst Kaliumpermanganat quantitativ in ihre Bestandtheile zu spalten. Die aus Aldehyden erhaltenen Säuren eignen sich nicht dazu, da der abgespaltene Aldehyd zu leicht oxydiert wird.

In allen Fällen ist die intermediär gebildete phosphorige Säure gleich wie die Blausäure additionell in das Molekül der neuen Verbindung eingetreten. Diese Thatsache spricht auch zu Gunsten der Formel:

$$HP\begin{cases} \diagup\!\!\!\diagup O \\ \text{—}OH \\ \diagdown OH \end{cases}$$

für die phosphorige Säure, für welche ein exacter Constitutionsbeweis von A. Michaelis erbracht wurde.

Experimenteller Teil.

1. Einwirkung tertiärer Phosphine und Arsine auf Benzaldehyd und Diazobenzolchlorid.

Zur Darstellung des Dimethylphenylphosphins verfuhr ich nach der von A. Michaelis beschriebenen Methode.

Das hier zur Verwendung gelangende Phosphenylchlorid hatte von seiner Darstellung her noch beträchtliche Mengen Phosphor gelöst, welche auch durch wiederholte Destillation nicht zu entfernen sind.

Deshalb schloss ich das Rohprodukt in Glasröhren ein und erhitzte im Schiessofen auf 180—200°; dabei scheidet sich der Phosphor amorph aus und beim Destillieren im Kohlensäurestrom wurde die bei 222° unzersetzt siedende Flüssigkeit rein erhalten.

22 gr. Zinkmethyl wurden in einem mit trockner Kohlensäure gefüllten Kolben mit etwa dem zehnfachen Volumen absoluten Äthers verdünnt und 40 gr. des ebenfalls mit Äther verdünnten Chlorides allmälig unter starker Abkühlung und fortwährendem Einleiten von Kohlensäure hinzugefügt.

Alsdann überlässt man das Ganze eine Zeit lang bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst, destilliert aus dem Wasserbade den Äther ab und zersetzt die zurückbleibende Doppelverbindung von Dimethyl-

phenylphosphin und Chlorzink in einer Wasserstoffatmosphäre mit Natronlauge.

Das abgeschiedene Phosphin wird mit Äther ausgeschüttelt, mit Ätzkali getrocknet und nach Entfernung des Äthers fraktioniert im Kohlensäure- oder Wasserstoffstrom destilliert.

Die Ausbeute hängt ausserordentlich von der Reinheit des Zinkmethyls und der völligen Trockenheit des angewandten Äthers ab. Ebenso ist jeder Überschuss des Phosphenylchlorids zu vermeiden, da dieses sich mit dem Phosphin verbindet; da das käufliche Zinkmethyl gewöhnlich nicht rein ist, so ist ein Überschuss des letzteren zweckmässig.

Das Phosphin bildet eine farblose im reinen Zustande bei 190° siedende Flüssigkeit von sehr durchdringendem und unangenehmem Geruch und verursacht bei langem Arbeiten mit demselben Kopfschmerz und Übelkeit.

Der Siedepunkt wird auch durch geringe Mengen des so leicht entstehenden Oxydes erheblich erhöht und liegt dann beträchtlich höher als 190°. Bringt man einige Tropfen des Phosphins auf ein Uhrglas, so erstarren dieselben nach kurzer Zeit strahlig kristallinisch zu Oxyd. Durch diese grosse Affinität zu Sauerstoff unterscheidet sich das Dimethylphenylphosphin wesentlich vom Dimethylanilin.

Dimethylphenylphosphin und Benzaldehyd.

Wie schon in der Einleitung angeführt, ist das Dimethylanilin dadurch ausgezeichnet, dass sich ein Wasserstoffatom des Phenylrestes desselben sehr leicht ersetzen lässt.

O. Fischer zeigte, dass beim Erwärmen desselben mit Benzaldehyd unter Zusatz von Chlorzink eine Condensation in der Weise erfolgt, dass das

Sauerstoffatom des Aldehydes durch $[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$ ersetzt wird, indem ein Tetramethyldiamidotriphenylmethan entsteht, das durch Oxydation mit Bleisuperoxyd in salzsaurer Lösung in einen grünen Farbstoff übergeht, der im Handel als Bittermandelölgrün bezeichnet wird.

$$C_6H_5CH\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2HCl\end{matrix} + O =$$

$$C_6H_5-C<\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2Cl\end{matrix} + H_2O.$$

Ich versuchte nun in ähnlicher Weise eine Condensation von Dimethylphenylphosphin mit Benzaldehyd zu bewirken.

Zunächst erhitzte ich zu diesem Zweck das Gemisch gleicher Moleküle der genannten Substanzen am Rückflusskühler in einer Kohlensäureatmosphäre unter Zusatz von Chlorzink mehrere Stunden lang. Das Produkt war ziemlich hell geblieben und hatte eine dicke Konsistenz angenommen.

Bei der Destillation mit Wasserdampf ging reichlich unverändertes Bittermandelöl über, und der Rückstand gab auf Zusatz von Natronlauge ebenfalls unverändertes Dimethylphenylphosphin.

Es hatte sich augenscheinlich nur die Doppelverbindung von Chlorzink und Dimethylphenylphosphin gebildet, welche auch bei der Darstellung des letzteren entsteht.

Ich wählte als Kondensationsmittel nun das Chloraluminium, das freilich beim Erhitzen sehr energisch wirkte, aber ein krystallisiertes Reaktionsprodukt nicht lieferte.

Nach diesen Versuchen erschien es wahrscheinlich, dass das Benzaldehyd auf das Dimethylphenylphosphin in ganz anderer Weise wirke wie

auf das Dimethylanilin und sich mehr wie das ihm nahestehende Benzalchlorid verhalte.

Die Einwirkung des genannten Chlorides auf Triäthylphosphin ist bereits von A. W. Hofmann gelegentlich seiner Untersuchungen über das Verhalten der aliphatischen Phosphine gegen Äthylenbromid und Methylenjodid untersucht worden.

Das Triäthylphosphin verbindet sich mit den genannten Halogenverbindungen direkt zu festen schön kristallisierenden Verbindungen und zwar im Verhältnis gleicher Moleküle zu Monophosphoniumverbindungen

$$(C_2H_5)_3P<\begin{matrix}C_2H_4Br\\Br\end{matrix}, \quad (C_2H_5)_3P<\begin{matrix}CH_2J\\J\end{matrix}$$

im Verhältnis von 2 Molekülen Phosphin zu einem Molekül des Bromides oder Jodides zu den Diphosphoniumverbindungen

$$C_2H_4<\begin{matrix}P(C_2H_5)_3Br\\P(C_2H_5)_3Br\end{matrix}, \quad CH_2<\begin{matrix}P(C_2H_5)_3J\\P(C_2H_5)_3J.\end{matrix}$$

Diese Verbindungen sind sehr beständig, in Wasser und Alkohol leicht und ohne Zersetzung löslich und in Äther unlöslich.

Von Alkalien werden sie nicht verändert, von Silberhydroxyd in stark basische Hydroxyde z. B.

$$(C_2H_5)_3P<\begin{matrix}C_2H_4Br\\OH\end{matrix} \text{ oder}$$

$$(C_2H_5)_3P<\begin{matrix}C_2H_4OH\\OH\end{matrix}$$

übergeführt.

Ganz ähnlich verhalten sich nach Gleichmann das Dimethyl und Diäthylphenylphosphin, indem mit diesem die Verbindungen

$$C_6H_5(CH_3)_2P<\begin{matrix}C_2H_4Br\\Br\end{matrix}$$

$$C_6H_5(CH_3)_2P<\begin{matrix}CH_2J\\J\end{matrix}$$

erhalten wurden.

Das Benzalchlorid, welches sich als phenyliertes Methylenchlorid auffassen lässt, verbindet sich nach A. W. Hofmann nicht direkt mit dem Triäthylphosphin, erhitzt man aber beide Körper mit Alkohol auf 130 °, so erfolgt eine lebhafte Einwirkung, indem Triäthylbenzylphosphoniumchlorid, Triäthylphosphinoxyd und salzsaures Triäthylphosphin entstehen:

$$3(C_2H_5)_3P + C_6H_5CHCl_2 + H_2O =$$
$$(C_2H_5)_3C_6H_5CH_2PCl + (C_2H_5)_3PHCl + (C_2H_5)_3PO.$$

Unter diesen Gesichtspunkten schien es mir wichtig zunächst das Verhalten des Dimethylphenylphosphins gegen Benzalchlorid festzustellen.

Vermischt man Dimethylphenylphosphin mit einem Ueberschuss von Benzalchlorid, so tritt eine geringe Wärmeentwickelung ein. Die Flüssigkeit wird dunkler, nachdem sich das zuerst gebildete feste Produkt in einem Ueberschuss von Benzalchlorid gelöst hat.

Diese Flüssigkeit versetzte ich mit absolutem Äther, wodurch eine flockige Masse ausfiel, welche ich abfiltrierte, und die an der Luft ausserordentlich schnell zerfliesslich war.

Die Lösung in Wasser gab mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag, der bei 50 ° schmolz.

Eine Analyse des getrockneten Platinsalzes ward zur Bestimmung des Platins in der Art ausge-

führt, dass ich das Salz mit Soda und Salpeter im Platintiegel schmolz:

0.2327 gr. Substanz lieferten
0,0509 gr. Pt, das sind 21,87 % Pt.

Eine Chlorbestimmung durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali ausgeführt gab von

0,2025 gr. angewandter Substanz
0,1906 gr. AgCl, entsprechend
0,00471 gr. Cl. oder 23,38 %.

Diese Zahlen führen zu der Formel:

$$\left[C_6H_5CH(OH)P\begin{matrix}C_6H_5\\(CH_3)_2\end{matrix}Cl\right]_2PtCl_4$$

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	21,67 %	21,87 %
Cl	23,70 %	23,38 %

Demnach scheint sich dss Benzalchlorid zuerst direkt mit dem Dimethylphenylphosphin zu verbinden ähnlich wie das Methylenjodid:

$$C_6H_5P(CH_3)_2 + C_6H_5CHCl_2 =$$
$$C_6H_5CHClP\begin{matrix}C_6H_5\\(CH_3)_2\end{matrix}Cl.$$

Beim Zusammenbringen mit Wasser aber tauscht sich das Chlor der Gruppe CHCl gegen OH aus, eine allerdings auffallende Umsetzung.

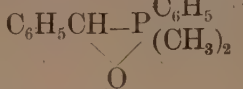
Nach Feststellung dieser Thatsache wandte ich mich zur Untersuchung der Einwirkung von Benzaldehyd auf Dimethylphenylphosphin zurück.

Gleiche Moleküle beider Substanzen wurden mit Aluminiumchlorid längere Zeit auf 100° erhitzt, um die Luft abzuschliessen, in mit Kohlensäure gefülltem zugeschmolzenen Rohr. Nach dem Erkalten zog ich den Rohrinhalt, eine dunkle ölige Flüssigkeit, mit Wasser aus. Auf Zusatz von Platinchlorid entstand nun ein gelber Niederschlag, der getrocknet sich

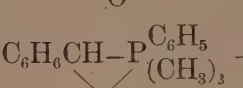
genau wie das oben dargestellte Platindoppelsalz verhielt und denselben Schmelzpunkt zeigte.

Die Einwirkung war hier wahrscheinlich nach der Gleichung verlaufen

1) $C_6H_6CHO + C_6H_5P(CH_3)_2 =$



2) $C_6H_6CH-P\begin{matrix}C_6H_5\\(CH_3)_2\end{matrix} + HCl =$



Das Dimethylphenylphosphin zeigt also einen ganz anderen Charakter, wie das Dimethylanilin, indem es nur die Eigenschaften eines Phosphins besitzt und durch besondere Reaktionen der Phenylgruppe nicht von den aliphatischen Phosphinen unterschieden ist.

Diäthylphenylphosphin und Benzalchlorid.

Beim Zusammenbringen beider Substanzen in entsprechenden Verhältnissen erfolgt keine Einwirkung. Erhitzt man einige Zeit und versetzt mit Äther, so entsteht keine Fällung, auch ist die gebildete dicke Flüssigkeit in Wasser nicht löslich.

Das Diäthylphenylphosphin, welches auch mit Jodalkyl viel träger reagiert als das Dimethylphenylphosphin vermag sich also mit Benzalchlorid nicht mehr zu vereinigen.

Dimethylphenylarsin und Benzalchlorid.

Das Phenylarsenchlorür wird nach der Methode von A. Michaelis durch Erhitzen von Arsen-

trichlorid mit Quecksilberdiphenyl dargestellt, wobei unter Bildung von Quecksilberchlorid eine glatte Umsetzung erfolgt:

$$Hg(C_6H_5)_2 + 2\,AsCl_3 = 2\,C_6H_5AsCl_2 + HgCl_2.$$

Die Verbindung bildet eine farblose Flüssigkeit von in der Kälte schwachem in der Wärme stark reizendem Geruch.

Durch Einwirkung von Zinkmethyl auf dieses Chlorid, wobei ich, wie oben bei der entsprechenden Phosphorverbindung angegeben, verfuhr, stellte ich mir das Dimethylphenylarsin und Diäthylphenylarsin dar. Dieselben bilden schwächer wie die Phosphine riechende, farblose Flüssigkeiten von stark reizender Wirkung auf die Schleimhaut und geringer Affinität zu Sauerstoff.

Der Siedepunkt der Methylverbindung liegt bei 200 °, derjenige der Äthylverbindung bei 240 °.

Zur Einwirkung auf Benzalchlorid wurden molekulare Mengen beider Substanzen in ein Reagensglas gebracht und am Rückflusskühler längere Zeit gekocht; dabei ward die anfangs leicht bewegliche Flüssigkeit dick. Absoluter Äther fällte einen weissen Niederschlag, der abfiltriert an der Luft begierig Wasser anzog und in diesem auch leicht löslich war.

Zu dieser Lösung setzte ich Platinchlorid; sofort entstand eine tiefgelbe Fällung, die auf dem Filter gesammelt, sich in heissem wie in kaltem Wasser als unlöslich erwies.

Eine Platinbestimmung, in dem getrockneten Niederschlag durch Schmelzen mit Soda und Salpeter ausgeführt, lieferte von

0,3879 gr. angewandter Substanz
0,0757 gr. Pt, das sind
19,52 % Pt.

Diese Zahl führt zu der Formel:

$$\left[\begin{matrix}C_6H_5As(CH_3)_2-CHOHC_6H_5\\ \quad\quad Cl\end{matrix}\right]_2 PtCl_4.$$

Berechnet:	Gefunden;
19,93 % Pt	19,52 % Pt.

Demnach ist der Vorgang bei der Arsenverbindung also ein ganz ähnlicher wie bei der vorher besprochenen Phosphorverbindung.

Zuerst scheint sich auch hier ein Dichlorid zu bilden:

$$C_6H_5As(CH_3)_2 + C_6H_5CHCl_2 =$$
$$\begin{matrix}C_6H_5As(CH_3)_2-CHClC_6H_5.\\ \quad\quad Cl\end{matrix}$$

Mit Wasser aber wird das Chlor der Gruppe CHCl durch OH ersetzt:

$$\begin{matrix}C_6H_5As(CH_3)_2-CHClC_6H_5\\ \quad\quad Cl\end{matrix} + HOH =$$
$$\begin{matrix}C_6H_5As(CH_3)_2-CHOHC_6H_5\\ \quad\quad Cl\end{matrix} + HCl.$$

Diäthylphenylarsin und Benzalchlorid.

Erhitzt man diese beiden Substanzen im Reagensglase längere Zeit und setzt nach dem Erkalten absoluten Aether hinzu, so wird kein Niederschlag und keine Veränderung bemerkt.

Diäthylphenylarsin wirkt nicht mehr auf Benzalchlorid ein.

Dimethylphenylphosphin und Diazobenzolchlorid.

Durch Einwirkung oben erwähnter Substanzen auf einander hoffte ich eine dem methylierten Diazo-

amidobenzol analoge phosphorhaltige Verbindung zu erhalten.

Zu diesem Zwecke löste ich ein Molekül Dimethylphenylphosphine in einem Molekül Eisessig und gab diese Lösung zu der stark salzsauren, gekühlten Diazobenzolchloridlösung. Sogleich fiel ein hell orangerother Niederschlag aus. Dieser ward abfiltriert und mit Wasser gewaschen, darauf das Filter nebst Inhalt in einem Kolben mit Wasserdampf destilliert; die Verbindung ging unzersetzt über und sammelte sich in der Vorlage als weisse im Wasser suspendierte Flocken an.

Den Inhalt der Vorlage schüttelte ich wiederholt mit Äther aus, worauf sich die Flocken lösten und beim Verdunsten sich als weisse Schüppchen ausschieden, welche auch in Alkohol löslich waren. Dieselben schmolzen bei 69—70 °; der Siedepunkt lag bei ca. 250 °.

Die Verbindung hat den angenehmen aromatischen Geruch des Diphenyls, dem es in den von mir geprüften Eigenschaften gleicht, wie jenes sublimiert es auch.

Bei einer Anzahl von Verbrennungen konnte kein Stickstoff nachgewiesen werden, noch Phosphor durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron und salpetersaurem Kali nach der Methode von Volhard oder durch einschliessen mit konz. HNO_3 im Rohr und erhitzen auf 180 °. Auch eine Prüfung auf Halogen blieb ohne Resultat.

Die Möglichkeit der Entstehung des Diphenyls zeigt folgende Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ + C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{array} \begin{array}{|l} N=N \diagup Cl \\ P + C(CH_3)_2Cl = \\ - C_6H_5 + N=N \end{array}$$

Diäthylphenylphosphin und Diazobenzolchlorid geben einen ganz analogen Körper mit denselben Eigenschaften und vor allem mit demselben Schmelzpunkt 69—70 °. Ausgeschlossen ist die Entstehung des Diphenyls nicht, denn Dimethylphenylphosphin ist eine energisch reduzierende Substanz.

Quantitative Ausbeute wie die Beobachtung einer bedeutenden Entwickelung von Stickstoff sind mit der Erklärung gut stimmende Thatsachen. Leider musste ich aus Mangel an Material die Untersuchung aufgeben.

2. Einwirkung von Phosphenylchlorid auf Aldehyde.

Phosphenylchlorid und Acetaldehyd.

Die berechnete molekulare Menge des Phosphenylchlorids lässt man tropfenweise in das mit Eis gekühlte etwas mehr als die berechnete Menge Aldehyd enthaltende Kölbchen fliessen. Dabei wird durch die Reaktion so viel Wärme frei, dass der Aldehyd ins Sieden geräth. Entfernt man den Kolben aus dem Eiswasser, so wird der Inhalt bei Zugabe von Phosphenylchlorid herausgeschleudert. Das überschüssigen Acetaldehyd enthaltende Reaktionsprodukt wird allmälig in Wasser eingegossen, wobei starke Erwärmung eintritt und die Lösung auf dem Wasserbade eingeengt. Dies muss mehrere Male geschehen, um die gebildete Salzsäure zu entfernen. Im evacuierten Exsiccator erstarrte dann nach einigem Stehen die dicke ölige Flüssigkeit zu sternförmig gruppierten Nädelchen, welche von der öligen Mutterlauge nicht zu trennen waren.

Mutterlauge und Krystalle brachte ich nach und nach in ein Reagensglas mit wasserfreiem Aether.

Es löste sich dann das Flüssige auf, während sich die feste Säure beim Reiben mit einem Glasstab rein weiss und feinkörnig ausschied.

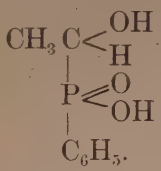
Eine Verbrennung ward mit Bleichromat im einerseits geschlossenen Rohr ausgeführt.

I. 0,1714 gr. Substanz gaben
0,3231 gr. CO_2 und
0,0950 gr. H_2O.

II. 0,2286 gr. Substanz
0,4312 gr. CO_2 und
0,1195 gr. H_2O.

Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C 51,61 %	51,41 %	51,44 %
H 5,91 %	6,1 %	5,82 %.

Diese Zahlen führen zu der Formel:



Analog der Nomenklatur wie sie Fossek für seine Säuren gebraucht hat, wäre diese Verbindung Oxyäthylphenylphosphinsäure zu nennen.

Diese Säure ist äusserst leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in absolutem Äther, dabei nicht hygroscopisch. Sie schmilzt bei 104°.

Salze.

Löst man die Säure in Wasser und neutralisiert mit Barythydrat, filtriert und dampft ein, so krystallisiert beim Verdunsten im Exsiccator langsam das Bariumsalz mit 2 Molekülen Krystallwasser in

feinen seidenglänzenden Nädelchen aus. Dieses Salz ist im warmen Wasser weniger löslich als im kalten.

H_2O-Bestimmung.

0,266 gr. verloren beim Trocknen auf 120° bis zur Gewichtskonstanz.
0,0398 gr. Krystallwasser entsprechend 2 Molekülen

Bariumbestimmung.

Das Barium ward als $BaSO_4$ gefällt und nach bekannter Methode bestimmt.

0,4213 gr. Substanz gaben
0,1931 gr. $BaSO_4$ oder
0,1135 gr. Ba.

Gefunden:	Berechnet:
26,94 % Ba	27,02 % Ba.

In dem Molekül der Säure wird nur das eine Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe, welches an den hier fünfwertigen Phosphor gebunden ist, ersetzt, so dass für ein Atom des zweiwertigen Bariums folgende Formel für das Bariumsalz anzunehmen ist:

$$\left(C_6H_5P\begin{matrix}CH[OH]CH_3\\O_2\end{matrix}\right)_2Ba + H_2O \text{ oder}$$

$$(C_8H_{10}PO_3)_2Ba + 2\,H_2O.$$

Phosphenylchlorid und Normal-Propylaldehyd.

Den oben erwähnten Aldehyd stellte ich mir aus n.-Propylalkohol durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure dar, und erhielt denselben durch wiederholtes Destillieren rein vom Siedepunkt 49°.

Da die Reaktion bei der Darstellung der Oxyäthylphenylphosphinsäure so sehr heftig war und die Siedepunktdifferenz jener beiden Aldehyde nur eine geringe, so kühlte ich auch diesesmal mit Wasser.

Bei Zusatz jeden Tropfens Phosphenylchlorids gerieth der Inhalt des Kolbens ins Sieden und es hinterblieb nach beendeter Einwirkung eine hellgelbe Flüssigkeit, die wie vorher in Wasser gegossen wurde. Die Lösung wurde verschiedentlich im Wasserbade eingeengt und verdünnt.

Die jetzt dunkle Flüssigkeit von Syrupkonsistenz hat einen der Brenztraubensäure nicht unähnlichen Geruch. Selbst nach wochenlangem Stehen ward das Produkt nicht fest, auch aus Lösungen in Alkohol wollte es mir nicht gelingen die Säure krystallisiert zu erhalten.

Zur Festsetzung ihrer Zusammensetzung stellte ich nun das Bariumsalz dar, in der Art, dass ich bis zur genauen Neutralisation Barytwasser hinzusetzte und kochte. Aus dem Filtrat schieden sich beim Verdunsten weisse Blättchen des Salzes aus, welche auf Thonteller gestrichen, frei von der Mutterlauge erhalten wurden.

Eine Krystallwasserbestimmung ward durch Trocknen bei 120° bis zum konstanten Gewicht vorgenommen.

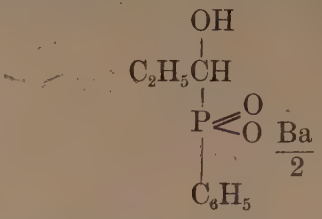
0,5502 gr. Substanz verloren
0,0383 gr. H_2O das ist
1 Molekül Krystallwasser.

Bariumbestimmung.

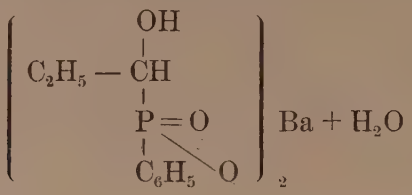
0,5502 gr. gaben
0,2391 gr. $BaSO_4$ das sind
0,1406 gr. Barium.

Gefunden:	Berechnet:
25,55 % Ba	25,61 % Ba.

Diese Zahl stimmt auf die Formel:



Die Zusammensetzung des oxypropylphenylphosphinsauren Bariums ist mithin;



Phosphenylchlorid und Isobutylaldehyd.

Isobutylaldehyd wurde nach der Vorschrift von Fossek durch Oxydation von Isobutylalkohol, Polymerisieren des Rohproduktes zu festem Triisobutylaldehyd, und Destillation des letzteren im reinen Zustande mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt. Das Verfahren giebt eine gute Ausbeute. Der bei 61° siedende Aldehyd wurde genau wie im vorigen Falle unter den erwähnten Vorsichtsmassregeln mit Phosphenylchlorid zusammengebracht; es hinterblieb nach wiederholtem Eindampfen eine syrupdicke dunkelgelbe Flüssigkeit, die nicht krystallinisch wurde.

Mittelst Barythydrat wurde das in seidenglänzenden Blättchen krystallisierende Bariumsalz rein dargestellt.

Eine Krystallwasserbestimmung durch Trocknen des Salzes bis zum konstanten Gewicht ausgeführt lieferte folgende Zahlen:

H_2O-Bestimmuung.

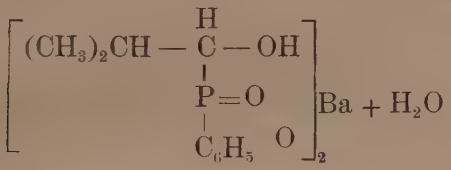
0,5874 gr. Substanz verloren
0,0344 H_2O das ist
1 Molekül Krystallwasser.

Bariumbestimmung.

0,5874 gr. Substanz ergaben
0,2513 gr. $BaSO_4$ das ist
0,1477 gr. Barium.

Gefunden: 24,15 % Ba
Berechnet: 24,33 % Ba.

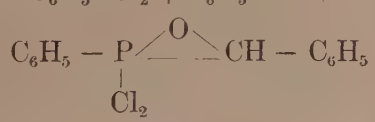
Mithin ist die Zusammensetzung des Oxyisobutylphenylphosphin-sauren Bariums die folgende:



Phosphenylchlorid und Benzaldehyd.

Bei dem hohen Siedepunkte dieses Aldehydes war anzunehmen, dass die Reaktion nickt so heftig verlaufen würde. Giebt man molekulare Mengen erwähnter Substanzen zusammen, so tritt eine merkliche Wärmeentwickelung nicht ein, auch entweichen keine Salzsäuregase.

Ich versuchte nun das Reaktionsprodukt des Phosphenylchlorids und des Aldehydes (unter Ausschluss des Wassers) im reinen Zustande darzustellen und hoffte ein intermediäres Produkt nach folgendem Vorgang zu erhalten:



Zu diesem Zwecke destillierte ich das Gemisch der Flüssigkeiten im Vacuum. Ein konstanter Siedepunkt jedoch war nicht zu beobachten; das Thermometer stieg fortwährend langsam bis zum Siedepunkt des Phosphenylchlorides und in die Vorlage destillierten beide Verbindungen in dem Verhältnis über, in dem sie angewandt worden waren.

Diese Destillation hat den Vorteil, dass das Endprodukt sehr rein wird und die Ausbeute gut ausfällt.

Das Destillat goss ich tropfenweise unter umrühren in die zwanzig- bis dreissigfache Menge mit Ammoniak versetzten Wassers.

Sogleich trat eine Reaktion ein, und das entstehende Produkt ging in der alkalischen Flüssigkeit in Lösung. Der im Überschuss angewandte Benzaldehyd und der im Phosphenylchlorid enthaltene Phosphor sammelten sich am Boden des Gefässes.

Die obere ammoniakalische Flüssigkeitsschicht wurde nach dem Klarwerden von jenem Bodensatz abgehoben und in einen Scheidetrichter filtriert, in diesem mit Äther überschichtet und mit verdünnter Salzsäure ein weisser Niederschlag gefällt, welcher sich beim Umschütteln in dem Äther löste. Die gelbliche ätherische Lösung liess ich an der Luft verdunsten, es blieb eine dem Anscheine nach amorphe Masse zurück, welche gummiartig an den Wänden des Gefässes anhaftete.

Zur weiteren Reinigung wurde jene amorphe Masse im Ammoniak aufgelöst und zu dieser Lösung verdünnte Salzsäure hinzugesetzt.

Dann entstand ein flockiger weisser Niederschlag, welcher mit heissem Wasser ausgewaschen wurde; beim Trocknen hinterblieb ein weisses körniges Pulver, von dem eine Verbrennung mit Bleichromat im einerseits geschlossenen Rohr ausgeführt wurde:

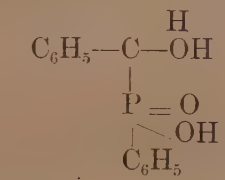
I. 0,1954 gr. angewandte Substanz gaben:
0,1050 gr. H_2O und
0,448 gr, CO_2
das sind:

C	H
62,54 %	5,8 %.

II. 0,2417 gr. Substanz gaben:
0,1276 gr. H_2O und
0,5561 gr. CO_2
das sind:

C	H
62,77 %	5,83 %.

Berechnet wurden für die Formel:



C	O
62,90 %	5,24 %.

Die Oxybenzylphenylphosphinsäure ist sehr schwer zu verbrennen.

Der Schmelzpunkt liegt bei 112—114 °.

Salze:

Das Ammoniaksalz, durch Verdunsten der ammoniakalischen Lösung erhalten, krystallisiert in wasserhellen Tafeln, deren Krystallwasser durch Trocknen bei 100 ° bis zum konstanten Gewicht bestimmt wurde.

Es verloren:

0,2151 gr. Substanz
0,0694 gr. H_2O das sind
10 Moleküle Krystallwasser.

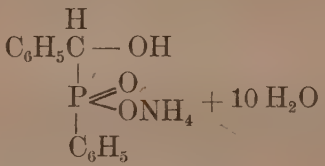
Ausserdem wurde eine Bestimmung des Ammoniaks in der Art vorgenommen, dass die krystallisierte Substanz in absolutem Alkohol gelöst, und dann wenig verdünnte Salzsäure und Platinchlorid im Überschuss hinzugesetzt wurde.

Ich erhitzte dann jene Lösung einige Zeit und fügte nach dem Erkalten Äther hinzu. Das Ganze überliess ich 24 Stunden sich selbst und filtrierte dann in üblicher Weise den Platinsalmiak ab.

Nach dem Trocknen und Glühen im Platintiegel wurden folgende Zahlen gefunden:

0,2151 gr. angewandte nicht getrocknete Substanz gaben
0,0458 gr. Platin, das sind
3,94 % NH_3,

die Formel:



$$C_6H_5C(H)(OH)P(=O)(ONH_4)C_6H_5 + 10\,H_2O$$

erfordert 4,04 % Ammoniak.

Bariumsalz.

Versetzt man die krystallisierte Säure mit wässrigem heissem Barythydrat bis zur Neutralisation und filtriert alsdann, so scheiden sich beim Verdunsten der Lösung glänzende weisse Täfelchen des Salzes aus.

Krystallwasserbestimmung

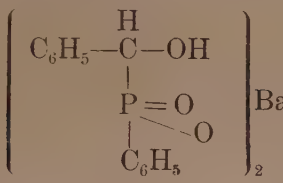
bei 120°

0,5605 gr. verloren
0,03 gr. H_2O, entsprechend
1 Molekül Krystallwasser.

Bariumbestimmung als $BaSO_4$

0,4782 bei 120° getrocknete Substanz ergaben
0,1035 gr. Barium, das sind
21,64 % Ba.

Berechnet wurde für die Formel:



der Prozentgehalt an Barium zu:

21,71 % Ba.

Es gaben ferner mit der neutralen Lösung der Säure:

Fe_2Cl_6 einen weissen Niederschlag,
$CuSO_4$ einen grünen Niederschlag,
$Pb(C_2H_3O_2)_2$ einen weissen Niederschlag,
$AgNO_3$ zu der wenig ammoniakalischen Lösung im Überschuss hinzugesetzt, gab das weisse unlösliche Silbersalz, welches indessen ausserordentlich schnell dunkel ward und deshalb nicht analysiert werden konnte. Auch mit Cobaltnitrat erhielt ich in der neutralen Lösung der Säure einen violetten Niederschlag.

Phosphenylchlorid und Salicylaldehyd.

Berechnete Mengen dieses Oxybenzaldehyds und Phosphenylchlorid liess ich auf einander im Reagensglase einwirken.

Jeder Tropfen der Phosphorverbindung bewirkte eine energische Salzsäureentwickelung, zum Schluss erstarrte das erhaltene Produkt.

Dieses ward in Ammoniak gelöst und gab dann

eine grüne Lösung, welche von dem darin suspendierten Phosphor durch Filtrieren getrennt wurde.

Zum Filtrat setzte ich Salzsäure im Überschuss hinzu, es schieden sich feine weisse Flocken aus. Diese wurden abfiltriert, mit heissem Wasser ausgewaschen und getrocknet.

Ich erhielt ein gelbes lockeres Pulver, welchem indessen noch der Geruch des Salicylaldehydes anhaftete, weshalb zur weiteren Reinigung eine nochmalige Auflösung in Ammoniak und Ausfällung mit Salzsäure nothwendig wurde. Nach dem Auswaschen und Trocknen blieb nun weisses leichtes krystallinisch körniges Pulver zurück, das zur Elementaranalyse verwendet wurde.

Es ist bemerkenswerth, dass schon beim Zusammenbringen des Aldehydes mit Phosphenylchlorid eine so energische Reaktion stattfand; es ist dies wahrscheinlich eine Folge der Hydroxylgruppe, welche eine Einwirkung begünstigt.

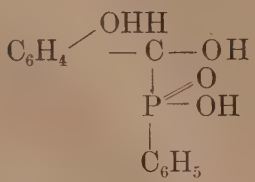
Im einerseits zugeschmolzenen Rohr mit Bleichromat verbrannt erhielt ich folgende Zahlen:

0,2415 gr. angewandte Substanz,
0,5239 gr. CO_2 und
0,1205 gr. H_2O

das sind:

C	H
59,16 %	5,54 %

Für die Formel:



berechnet sich:

C	H
59,09 %	4,93 %.

Ausserdem ward eine Phosphorbestimmung ausgeführt in der Art, dass ich die abgewogene Substanz im Platintiegel mit Soda und Salpeter schmolz, die Schmelze in Wasser und verdünnter Salzsäure löste, alsdann mit Ammoniak übersättigte und Magnesiumgemisch hinzusetzte. Die Phosphorsäure ward als Ammonium-Magnesiumphosphat gefällt und nach dem Glühen als pyrophosphorsaure Magnesia bestimmt.

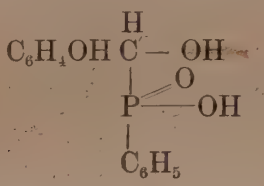
Es gaben:

0,3551 gr. Substanz
0,2125 gr. $Mg_2P_2O_7$

das sind

11,52 % P.

Berechnet wurde für die Formel:



der Prozentgehalt an Phosphor zu

11,72 %.

Mithin erhält die Säure:

Gefunden:

C	H	P
59,16 %	5,54 %	11,52 %.

Berechnet:

C	H	P
59,09 %	4,93 %	11,72 %.

Salze.

Setzt man zu der ammoniakalischen Lösung der Säure bis zur neutralen Reaktion verdünnte Essigsäure, so bleibt die Dioxybenzylphenylphosphinsäure in Lösung.

Bei Zusatz von Bleiacetat fällt sofort das unlösliche Bleisalz als gelbes amorphes Pulver aus.

Eine Analyse wurde so ausgeführt, dass ich die abgewogene Menge der Substanz im Porcellantiegel verkohlte. Darauf setzte ich einige Tropfen konzentrierter Salpetersäure hinzu und glühete abermals bis der Tiegelinhalt rein weiss war. Den Tiegelinhalt nahm ich wiederholt mit konzentrierter Salpetersäure auf, alsdann löste sich das gebildete Bleikarbonat, Bleiphosphat, Bleinitrat auf, und zuletzt kochte ich den Tiegel wiederholt mit Wasser aus und spülte alles in ein Becherglas. In diesem fällte ich mit einem Überschuss von verdünnter Schwefelsäure, entfernte die Salpetersäure durch Verdampfen, trocknete das abgeschiedene Bleisulfat und wog letzteres dann in bekannter Weise.

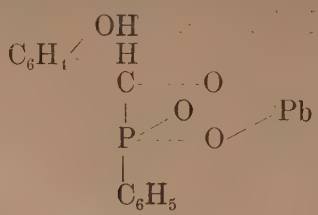
Es gaben:

0,2734 gr. angewandte Substanz
0,1754 gr. $PbSO_4$

das sind:

43,83 % Pb.

Berechnet nach Formel:



$Pb = 34{,}44$ %.

Phosphenylchlorid und Phenanthrenchinon.

Aldehyde wie Ketone haben wie bekannt sehr viele gemeinsame Reaktionen. Beide vereinigen sich mit saurem schwefligsaurem Natrium, mit Blausäure.

Hydroxylamin wirkt auf Aldehyde wie Ketone in gleicher Weise ein unter Bildung von Oximen und auch indirekt verhält sich phosphenylige Säure ihnen gegenüber gleich. Schon Fossek stellte die gleiche Einwirkung der phosphorigen Säure auf Aldehyd und Phenanthrenchinon fest.

Derselbe erhielt so die Monohydroxyphenanthrenchinonphosphinsäure.

Zur Darstellung der erwarteten Säure brachte ich 1 gr. des genannten Diketons mit einem Überschuss von Phosphenylchlorid zusammen. Es war keinerlei Einwirkung bemerkbar; erwärmte man aber ein wenig, so kochte die Mischung plötzlich auf und Ströme von Salzsäure wurden frei.

Ich erwärmte das Reaktionsprodukt noch 5 Stunden am Rückflusskühler unter Einleiten trockener Kohlensäure, da andernfalls das nichtverbrauchte überschüssige Phosphenylchlorid sich zu entzünden drohte. Nach dieser Zeit bildete die Flüssigkeit ein dunkles schwerflüssiges Öl, das aus dem Kolben nur schwer ausfloss und in Wasser gegossen ward. Jetzt trat Erwärmung ein, am Boden sammelte sich eine schwarze ölige Schicht, die in Ammoniak löslich war und mit Salzsäure wieder ausgefällt wurde als amorphes, klebriges Harz von grüner bis schwarzer Farbe.

Dieses Produkt behandelte ich in der Wärme mit Eisessig und schied aus der filtrierten Lösung durch Zusatz von Wasser einen blaugrünen flockigen Niederschlag aus, der getrocknet wurde und alsdann ein blaues Pulver darstellte.

Eine Probe davon schmolz ich mit Soda und Salpeter im Platintiegel. Der Auszug der Schmelze, mit Salpetersäure angesäuert, gab nach Zusatz von Ammoniummolybdänat die charakteristische gelbe Fällung von phosphormolyldänsaurem Ammonium.

Somit war der Körper als ein phosphorhaltiger nachgewiesen, und ich schritt zur Elementaranalyse, die im einerseits geschlossenen Rohr mit Bleichromat ausgeführt wurde:

I. 0,2066 gr. angewandte Substanz gaben
0,5196 gr. CO_2 und
0,0956 gr. H_2O.

II. 0,0982 gr. gaben
0,2469 gr. CO_2 und
0,0428 gr. H_2O.

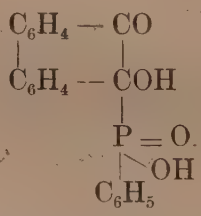
Gefunden:

	C	H
I.	68,11 %	5,17 %
II.	68,56 %	4,78 %.

Berechnet wurden:

C	H
68,57 %	4,3 %

nach der Formel:



Auch in diesem Falle wurde nur die eine Ketongruppe verändert, wie dieses schon Fossek beim Behandeln mit Phosphorchlorür nachgewiesen hat.

Nach der in den vorhergehenden Fällen gebrauchten Nomenclatur wäre diese Säure zu bezeichnen als Monohydroxyphenanthrenchinonphenylphosphinsäure.

Die von mir ausgeführten Untersuchungen haben ergeben, dass sich das Phenylchlorid gegen Aldehyde in ganz ähnlicher Weise verhält wie das Phosphor-

trichlorid; nur ist die Wirkung desselben eine gemässigtere, indem z. B. Phosphortrichlorid auf Acetaldehyd nach Fossek so heftig einwirkt, dass Verkohlung erfolgen kann, während Phosphenylchlorid immer glatt zu der Oxaethylphenylphosphinsäure führt. Nur das Anfangsglied der so erhaltenen Säuren ist in Wasser löslich, die andern lösen sich leicht in Alkohol, schwer in Äther, nicht in Benzol. Sie sind sämmtlich einbasische Säuren, deren Bariumsalze besonders leicht und gut krystallisieren.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Rostock auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Mit Vergnügen ergreife ich an dieser Stelle die Gelegenheit, meinem verehrten Lehrer für das bewiesene Wohlwollen, wie auch für die Unterstützung bei Ausführung vorstehender Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.